

Solid water-containing cleaning agent with retarded hardening

Patent number: DE19639118
Publication date: 1998-04-02
Inventor:
Applicant: HENKEL ECOLAB & CO OGH (DE)
Classification:
- international: C11D7/06; C11D7/26; C11D7/32; C11D7/24; C11D1/86;
C11D3/04
- european: C11D3/02H; C11D3/20C; C11D3/30; C11D7/06;
C11D7/26A; C11D7/26C; C11D7/32B; C11D7/32C;
C11D7/32E
Application number: DE19961039118 19960924
Priority number(s): DE19961039118 19960924

Report a data error here

Abstract of **DE19639118**

A novel solid water-containing cleaning agent (A), with a retarded, controllable and adjustable hardening time after all the ingredients have been incorporated, is prepared by mixing (based on (A)) 21-70 (preferably 35-50) wt. % of aqueous alkali metal hydroxide (especially KOH and/or NaOH and preferably of concentration 42-55%) with 0.5-40 (preferably 1-10) wt. % of a glycol compound of formula $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{R}_1)\text{OR}_2$ (I) and/or an alkanolamine compound of formula $(\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{R}_8))_3\text{-xNH}_x$ (II), to provide a high viscosity. $\text{R}_1 = \text{H}$ or Me ; $\text{R}_2 = \text{H}$, 1-4C alkyl, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}_3)\text{OR}_4$ or $\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}_5)\text{OCH}_2\text{CH}(\text{R}_6)\text{OR}_7$; $\text{R}_3, \text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}_8 = \text{H}$ or Me ; $\text{R}_4, \text{R}_7 = \text{H}$ or 1-4C alkyl; $x = 0, 1$ or 2 . Foam inhibitors and builder components and/or paraffin oil and/or surfactants and/or alkali hydroxide (especially KOH and/or NaOH in solid form) are optionally incorporated subsequently.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**
①⑩ **DE 196 39 118 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 11 D 7/06
C 11 D 7/26
C 11 D 7/32
C 11 D 7/24
C 11 D 1/86
C 11 D 3/04

②① Aktenzeichen: 196 39 118.0
②② Anmeldetag: 24. 9. 96
②③ Offenlegungstag: 2. 4. 98

DE 196 39 118 A 1

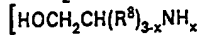
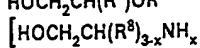
⑦① Anmelder:
Henkel Ecolab GmbH & Co. OHG, 40589 Düsseldorf,
DE

⑦② Erfinder:
Erfinder wird später genannt werden

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Tensidhaltiger Kompaktreiniger

⑤⑦ Bei einem Kompaktreiniger für gewerbliche Geschirrspülmaschinen sollten hochalkalische, auf Alkalihydroxid basierende Reinigungsmittel bereitgestellt werden, die die Vorteile von Pulvern und Flüssigkeiten einerseits und die Vorteile von Tabletten und Schmelzblöcken andererseits in sich vereinen und die eine kontrolliert variierbare Festigkeit der Reinigungsmittel bei der Herstellung und Lagerung zeigen. Dies gelang, indem man wäßrige Alkalilauge zum Aufbau einer erhöhten Viskosität mit einer Verbindung der Formel I



vermischt und danach festes Alkalihydroxid, bevorzugt Kalium- oder Natriumhydroxid, besonders bevorzugt Natriumhydroxid und/oder Tenside und/oder Paraffinöl und/oder Builderkomponenten und/oder Schauminhibitoren zugibt.

DE 196 39 118 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft wasserhaltige Reinigungsmittel auf Basis von Alkalihydroxyd mit verzögerter, kontrollierter und variabler Aushärtedauer. Zur Einstellung der gewünschten festen Konsistenz enthalten die Reinigungsmittel Glykole, Glykolderivate und/oder bestimmte Alkanolamine und Alkalihydroxyd in fester Form. Durch eine spezifisch-sequentielle Zugabe von Paraffinöl und/oder Tensiden und weiteren Komponenten läßt sich die Durchhärtung des wasserhaltigen Reinigungsmittels verzögern.

Hochalkalische Reinigungsmittel sind heute in den verschiedensten Darbietungsformen im Handel erhältlich, z. B. als Pulver, als Granulat, als Flüssigkeit, als Schmelzblock oder als durch Verpressen hergestellte Tablette.

Jede Darbietungsform hat für einen definierten Verwendungszweck ganz spezifische Vorteile und Nachteile. Zum Reinigen von textilen Oberflächen oder zum manuellen mechanischen Reinigen von harten Oberflächen haben sich Pulver, Granulate oder Flüssigkeiten bewährt, während zum maschinellen Reinigen von harten Oberflächen, z. B. maschinellen Reinigen von Geschirr, neben Pulvern, Granulaten oder Flüssigkeiten zunehmend auch durch Verpressen hergestellte Tabletten oder durch Schmelzen und anschließendes Erkaltenlassen erhaltene blockförmige Reiniger (Schmelzblöcke) verwendet werden. Tabletten und Schmelzblöcke bieten gegenüber Pulvern den Vorteil einer zielgenauen und einfachen Dosierung, stauben nicht und sind leicht handhabbar.

Diese Vorteile lassen sich beispielsweise in Haushaltsgeschirrspülmaschinen nutzen, vor allem aber in kontinuierlich arbeitenden gewerblichen Geschirrspülmaschinen, in denen das zu reinigende Spülgut durch verschiedene Waschzonen gefahren wird.

Es hat sich nun gezeigt, daß sehr harte Tabletten und sehr harte Schmelzblöcke Nachteile aufweisen. So können z. B. an solchen Tabletten Bruchschäden auftreten; solchermassen geschädigte Tabletten bieten naturgemäß nicht mehr den Vorteil einer genauen Dosierung. Ein weiteres Problem bei Tabletten besteht darin, daß die gewünschte Wasserlöslichkeit nicht immer gewährleistet werden kann, d. h. Tabletten lösen sich bisweilen entweder zu schnell oder zu langsam. Bei Schmelzblöcken ist zwar beim Transport eine hohe Bruchfestigkeit zu erwarten, bei größeren Gebinden tritt aber ein Problem bei der Dosierung dieser sehr festen Reinigungsmittels auf. Darüber hinaus erfordern sowohl Tabletten als auch Schmelzblöcke bisher sehr aufwendige Herstellverfahren, die gerade bei der Verarbeitung von alkalischen Schmelzen besonders hohe Anforderungen an die verwendeten Materialien und die gewählten Bedingungen stellen.

Besonders erwünscht ist auch eine hohe Homogenität der erhaltenen Reiniger, die aber bei festen Reinigern oft nur schwierig zu realisieren ist. Dieses Problem tritt bei flüssigen Reinigern, die leicht gerührt werden können, weniger auf. Erwünscht wäre also die Homogenität einer Flüssigkeit, einer viskosen Flüssigkeit oder einer rührbaren Paste, die dann zu einem Feststoff kontrollierbar variabler Festigkeit erstarrt, um in diesem Stadium deren Vorteile bei Lagerung und Transport und Dosierung zu nutzen. Dabei wäre es besonders wünschenswert, wenn die Rührbarkeit bei Temperaturen bis zu ca. 40°C erhalten bliebe, da dann auch weniger temperaturstabile Bestandteile zugemischt werden könnten. Anwendungstechnisch wäre es von besonderem Vorteil eine frühzeitige Durchhärtung des Materials während des Produktionsprozesses in den Produktionsapparaturen zu verhindern. Ganz besonders wünschenswert wäre eine weitgehende Kontrolle der Parameter, die den Durchhärteprozeß entscheidend beeinflussen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, hochalkalische, auf Alkalihydroxid, bevorzugt Kalium- oder Natriumhydroxid, besonders bevorzugt Natriumhydroxid basierende Reinigungsmittel allgemeiner Art für textile Oberflächen, vorzugsweise aber solche zum Reinigen von harten Oberflächen, z. B. Geschirr, und insbesondere Reinigungsmittel zum gewerblichen Reinigen von Geschirr bereitzustellen, die die Vorteile von Pulvern und Flüssigkeiten einerseits und die Vorteile von Tabletten und Schmelzblöcken andererseits in sich vereinen. Das heißt, es sollen Reinigungsmittel bereitgestellt werden, die eine unter den verschiedensten Anwendungsbedingungen definierte Löslichkeit besitzen, andererseits aber transportstabil und lagerstabil sind und darüber hinaus schnell, einfach und genau zu dosieren sind, die nicht stauben und ohne großen technischen Aufwand herstellbar und einfach abfüllbar sind. Besonders die Rührbarkeit bei der Herstellung, eine kontrolliert variierbare Festigkeit der Reinigungsmittel und eine verzögerte Durchhärtung bei der Herstellung und Lagerung würde große Vorteile bieten und sollen berücksichtigt werden. Dabei sollte ein Verfahren entwickelt werden, das es gestattet weniger temperaturstabile Substanzen nötigenfalls auch unterhalb von 42°C einzuarbeiten, ohne die anderen Aufgaben zu gefährden.

Selbstverständlich müssen gleichzeitig auch die an Reinigungsmittel zu stellenden Erfordernisse wie gute Reinigungskraft, Fettlösekraft, etc. erfüllt sein.

Im Stand der Technik sind bereits sowohl höherviskose bis pastöse Reinigungsmittel beschrieben worden, als auch feste Reinigungsmittel in Tabletten- oder Blockform.

So wird z. B. in der deutschen Offenlegungsschrift DE-OS-31 38 425 das rheologische Verhalten der dort beschriebenen Reiniger so beschrieben, daß sich eine gelartige Paste durch Einwirkung mechanischer Kräfte, beispielsweise durch Schütteln oder Druckeinwirkung auf eine verformbare Vorratsflasche bzw. Tube oder mittels einer Dosierpumpe verflüssigt und leicht aus einer Spritzdüse ausdrücken läßt.

Die US-Patentschrift US 3,607,764 beschreibt Glasreinigungsmittel in fester Form, die zu einer versprühbaren Lösung verdünnt werden. Diese Mittel enthalten u. a. Natrium- oder Kaliumhydroxid, Natrium- oder Kaliumtripolyphosphat, Natrium- oder Kaliumpyrophosphat, Hydroxycarbonsäure-Bilder, ein wasserlösliches nichtionisches Tensid, Alkylenglykoether und gegebenenfalls Natriumcarbonat. Eine Kontrolle der Viskosität oder der Festigkeit im Sinne der vorliegenden Erfindung wird nicht beschrieben.

Die japanische Patentschrift JP 84/182870 beschreibt Lösungen von Alkalihydroxiden in Glycolen oder Alkoholen, die durch das Neutralisieren mit langkettigen Carbonsäuren viskos werden und durch Zugabe von Siliconöl eine pastöse Konsistenz erhalten, wodurch sie als Pasten in der Lederfettung verwendet werden

können.

Die japanische Patentschrift JP 86/296098 beschreibt wasserfreie feste Reinigungsmittel basierend auf Alkalihydroxiden. Hierbei wird der Alkaliträger in Alkanolamine und wasserlösliche Glycolether gemischt, wodurch man einen festen Reiniger erhält. Eine technische Lehre zur variablen Verringerung der Festigkeit und zur Kontrolle des Härteprozesses wird nicht beschrieben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein wasserhaltiges festes Reinigungsmittel mit einer verzögerten, kontrollierbaren und veränderlichen Aushärtdauer nach Zugabe aller Komponenten, herstellbar nach einem Verfahren, bei dem

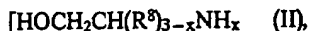
- a) wäßrige Alkalilauge, bevorzugt Kali- und Natronlauge, besonders bevorzugt Natronlauge, bevorzugt 42–55%ige, in einer Menge von 21 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 55 Gew.-%,

und zum Aufbau einer erhöhten Viskosität

- b) eine Verbindung der Formel I



in der R^1 für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe steht und R^2 unabhängig davon ein Wasserstoffatom, eine C_1 bis C_4 -Alkylgruppe, eine Gruppe $\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^3)\text{OR}^4$ oder eine Gruppe $\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^5)\text{OCH}_2\text{CH}(\text{R}^6)\text{OR}^7$ bedeutet, worin R^3 , R^5 und R^6 für Wasserstoffatome oder Methylgruppen und R^4 und R^7 für Wasserstoffatome oder C_1 bis C_4 -Alkylgruppen stehen, und/oder Verbindungen der Formel II,



in der R^8 für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe steht und x für eine der Zahlen 0,1 oder 2 steht, in einer Gesamtmenge von 0,5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, alle Gew.-% Angaben bezogen auf das gesamte Reinigungsmittel, vermischt werden und

- c) danach gegebenenfalls Schauminhibitoren und Builderkomponenten und/oder Paraffinöl und/oder Tenside und/oder Alkalihydroxid, bevorzugt Kalium- oder Natriumhydroxid, besonders bevorzugt Natriumhydroxid als Feststoff zugegeben wird.

Dabei wird die verzögerbare Aushärtdauer dadurch gemessen, daß der Rührvorgang nach Zugabe aller Komponenten fortgesetzt wird und bis zu seinem Stillstand infolge der Aushärtung verfolgt wird. Rein phänomenologisch hat die Zusammensetzung an dem Zeitpunkt, der als Aushärtung bezeichnet wird und der kontrolliert werden kann, eine Konsistenz, in der man sie nicht, wie gewünscht, durch ein unten an einem Produktionskessel befindliches Abflußrohr ausfließen lassen kann, oder aus einem umgedrehten Becherglas ausfließen lassen kann.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel haben also z. B. eine Konsistenz bei der sie bei 20°C – 40°C nicht aus einem Behälter, z. B. einem umgedrehten offenen Becherglas, ausfließen können. Die erfindungsgemäße Konsistenz kann sich aber zum Beispiel auch in Form von Schnittfestigkeit äußern. Viele der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel sind während der Verarbeitung und der Lagerung noch formgebend verpreßbar.

Besonders bevorzugte Mittel werden erhalten, wenn man nach dem Einrühren der Verbindungen der Formel I und/oder II, zunächst Schauminhibitoren und Builderkomponenten, dann Tenside und/oder Paraffinöl, und schließlich bis zu 35 Gew.-% vorzugsweise 2 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel festes Alkalihydroxid, bevorzugt Kalium- oder Natriumhydroxid, besonders bevorzugt Natriumhydroxid zugegeben werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung dieser Mittel und die Verwendung dieser Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr.

Entscheidend für das Erreichen der gewünschten Konsistenz oder der verzögerten Durchhärtung ist die erfindungsgemäße Abstimmung aller Inhaltsstoffe, der Reihenfolge der Inhaltsstoffe, und deren Konzentration zum Erhalt spezifischer Merkmale aufeinander.

So hat es sich beispielsweise gezeigt, daß die in US 3,607,764 beschriebenen festen Mischungen nicht einfach durch sukzessives Verdünnen mit Wasser in das erfindungsgemäße feste Reinigungsmittel mit den gewünschten kontrollierbaren rheologischen Eigenschaften überführt werden können.

Auch wurde gefunden, daß ein Einbringen von NaOH (flüssig) in Alkohole oder Glycole unter Zusatz von weiterem festen NaOH keine homogenen Mittel ergibt, die auch nicht kontrollierbar durchhärten.

Umgekehrt sind aber bei erfindungsgemäßer Wahl der Stoffzusammensetzung überraschenderweise auch keine weiteren Zusatzstoffe außer dem Verdickungsmittel und z. B. festem Alkalihydroxid, bevorzugt Kalium- oder Natriumhydroxid, besonders bevorzugt Natriumhydroxid und Zugabe von Paraffinöl und/oder Tensiden nötig, um den gewünschten, erfindungsgemäßen, verfestigenden Effekt in wäßriger Natronlauge zu erzielen. Darüber hinaus ist zu betonen, daß auch die Zugabe der Stoffe der Formel I oder Formel II zusammen mit Alkalilauge, bevorzugt Kali- und Natronlauge, besonders bevorzugt Natronlauge alleine für die gewünschte kontrollierbare Festigkeit genügt. Diese Festigkeit wiederum kann durch die erfindungsgemäße Sequenz der Zugabe und die Konzentration von Paraffinöl, Tensiden und festem NaOH über einen anwendungstechnisch günstigen Zeitraum, bei angemessener Temperatur in rührbarem Zustand gehalten werden, d. h. es kann eine

kontrollierbare Verzögerung der Materialdurchhärtung erreicht werden.

Schließlich ist auch der Wassergehalt ein kritischer Parameter; er liegt zwischen 10 und 35 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 20 und 30 Gew.-%.

Aufgrund des hohen NaOH-Gehaltes liegt der pH-Wert der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel über 13.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel können aber darüber hinaus noch in Kombination mit anderen Mitteln verwendet werden, ohne daß die erfindungsgemäße variierbare Festigkeit verloren geht. In diesem Sinne wirkt das Reinigungsmittel aus Alkalilauge, bevorzugt Kali- und Natronlauge, besonders bevorzugt Natronlauge, Substanz I und/oder II und festem Alkalihydroxid, bevorzugt Natriumhydroxid sowie Tensiden und/oder Paraffinöl als Trägerphase für andere in Reinigern übliche Inhaltsstoffe.

Als Tenside können sowohl Anionentenside als auch Kationentenside, amphotere Tenside und nicht-ionische Tenside eingesetzt werden. Insbesondere von ihrer Konzentration hängt die Aushärtedauer nach Zugabe aller Komponenten ab. Auch können schwach schäumende Tenside, vor allem nichtionische Tenside, in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 4 Gew.-% enthalten sein. Üblicherweise werden extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise C_{12} — C_{18} -Alkylpolyethylenglykolpolypropylenglykoether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere als schaumarm bekannte nichtionische Tenside verwenden, wie z. B. C_{12} — C_{18} -Alkylpolyethylenglykolpolybutylenglykoether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül sowie endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykolsmischether.

Unter Paraffinöl, das erfindungsgemäß bis zu 10 Gew.-% enthalten sein kann, versteht man langkettige Kohlenwasserstoffe, die verzweigt oder nicht verzweigt sein können. In einer bevorzugten Ausführungsform werden sie in den erfindungsgemäßen Mitteln zwischen 0,1 und 8 Gew.-% besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 5 Gew.-% zugesetzt.

Fakultativ können die Reinigungsmittel somit zusätzlich eine Buildersubstanz in einer Menge von bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-%, enthalten.

Die in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln enthaltene Buildersubstanz kann im Prinzip jeder Stoff sein, der im Stand der Technik als im weitesten Sinne für Wasch- und Reinigungsmittel geeigneter Builder bekannt ist, vorzugsweise werden wasserlösliche Buildersubstanzen eingesetzt. Auch die im Stand der Technik bekannten gecoateten Buildersubstanzen können eingesetzt werden und sind sogar bevorzugt, wenn man mit chlorhaltigen Bleichmitteln arbeitet.

Als Buildersubstanzen kommen z. B. Alkaliphosphate, die in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können, in Frage. Beispiele hierfür sind: Tetranatriumdiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen.

Weiterhin sind Komplexbildner zu nennen, wie z. B. Nitrilotriacetat oder Ethylendiamintetraacetat. Auch Soda und Borax zählen im Rahmen der vorliegenden Erfindung zu den Buildersubstanzen.

Weitere mögliche wasserlösliche Builderkomponenten sind z. B. organische Polymere nativen oder synthetischen Ursprungs, vor allem Polycarboxylate. In Betracht kommen beispielsweise Polyacrylsäuren und Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure sowie die Natriumsalze dieser Polymersäuren. Handelsübliche Produkte sind z. B. Sokalan® CP 5 und PA 30 von BASF, Alcospense® 175 und 177 von Alco, LMW® 45 N und SPO2 ND von Norsohaas. Zu den geeigneten nativen Polymeren gehören beispielsweise oxidierte Stärke (z. B. DE 42 28 786) und Polyaminosäuren wie Polyglutaminsäure oder Polyasparaginsäure, z. B. der Firmen Cygnus, Bayer, Rohm & Haas, Rhône-Poulenc oder SRCHEM.

Weitere mögliche Builderkomponenten sind natürlich vorkommende Hydroxycarbonsäuren wie z. B. Mono-, Dihydroxy-bernsteinsäure, α -Hydroxypropionsäure, Citronensäure, Gluconsäure, sowie deren Salze. Citrate werden vorzugsweise in Form von Trinatriumcitrat-Dihydrat eingesetzt.

Als Buildersubstanzen sind weiterhin amorphe Metasilikate oder Schichtsilikate zu nennen. Auch kristalline Schichtsilikate sind geeignete Builder, soweit sie hinreichend alkalistabil sind; kristalline Schichtsilikate werden von der Fa. Hoechst AG (Deutschland) unter dem Handelsnamen Na-SKS vertrieben. z. B. Na-SKS-1 ($Na_2Si_2O_5 \cdot xH_2O$, Kenyait), Na-SKS-2 ($Na_2Si_4O_{10} \cdot xH_2O$, Magadiit), Na-SKS-3 ($Na_2Si_8O_{17} \cdot xH_2O$), Na-SKS-4 ($Na_2Si_4O_9 \cdot xH_2O$), Makatit), Na-SKS-5 (α - $Na_2Si_2O_5$), Na-SKS-7 (β - $Na_2Si_2O_5$, Natrosilit), Na-SKS-11 (τ - $Na_2Si_2O_5$) und Na-SKS-6 (δ - $Na_2Si_2O_5$).

Besonders bevorzugte Buildersubstanzen sind die ausgewählt aus der Gruppe Pentanatriumtriphosphat, Trinatriumcitrat, Nitrilotriacetat, Ethylendiamintetraacetat bzw. deren Mischungen.

Auch in Reinigungsmitteln übliche Bleichmittel können in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein, dann bevorzugt zwischen 0,5 und 10 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 1,5 und 10 Gew.-%. Diese können aus der Gruppe der Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, wie z. B. Natriumperborat auch in Form seiner Hydrate, oder Natriumpercarbonat, oder aus der Gruppe der Bleichmittel auf Chlorbasis, wie N-Chlor-p-toluolsulfonsäureamid, Trichlorisocyanursäure, Alkalidichlorisocyanurat, Alkalihypochlorite, und Alkalihypochlorite freisetzen Mittel, wobei besonders alkalistabile Bleichmittelzusammensetzungen bevorzugt sind. Dies können sowohl alkalistabile Substanzen sein, oder durch geeignete Verfahren wie beispielsweise durch Oberflächenbeschichtung oder -passivierung stabilisierte Komponenten sein.

Weitere mögliche Inhaltsstoffe in den erfindungsgemäßen Reinigern sind Entschäumer. Diese können in Konzentrationen zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 und 3 Gew.-% zum Einsatz kommen, wenn ein gewähltes Tensid unter den gegebenen Umständen zu stark schäumt, bzw. wirken schaumdämpfend auf schäumende Speisereste in der Geschirrspülmaschine. Unter Entschäumen versteht man alle im Stand der Technik bekannten schaumdämpfenden Stoffe, bevorzugt aber solche auf Silikon- und Paraffinbasis, besonders bevorzugt auf Paraffinbasis, wie sie z. B. in der DE 34 00 008, der DE 36 33 518, der DE 30 00 483, der DE 41 17 032, der DE 43 23 410, der WO 95/04124 und der noch nicht veröffentlichten deutschen Anmeldung mit dem Az.:

196 20 249 beschrieben sind. Aber auch andere Entschäumer können verwendet werden.

Fakultativ enthaltene Inhaltsstoffe sind weitere übliche Reinigungsmittelbestandteile, wie z. B. Farbstoffe oder alkalistabile Parfumsstoffe.

Abrasiv wirkende Inhaltsstoffe können zwar prinzipiell enthalten sein, vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel jedoch frei davon.

Obwohl zusätzlich Verdickungsmittel wie z. B. quellfähige Schichtsilikate vom Montmorillonit-Typ, Bentonit, Kaolin, Talk oder Carboxymethylcellulose fakultativ eingesetzt werden können, um die Festigkeit zu variieren, sind sie zur Erreichung der gewünschten kontrollierbaren Feststoffeigenschaften und der Konsistenz der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel nicht erforderlich, d. h. auf solche Verdickungsmittel kann verzichtet werden.

Weitere Erfindungsgegenstände ergeben sich aus der verfestigenden Wirkung der Verbindungen der Formeln I und II in Kombination mit festen Alkalihydroxid, bevorzugt Kalium- oder Natriumhydroxid, besonders bevorzugt Natriumhydroxid gegenüber Alkalilauge, bevorzugt Kali- und Natronlauge, besonders bevorzugt Natronlauge, mit der nachfolgenden Verzögerung der Aushärtung durch die Zugabe von Tensiden und/oder Paraffinölen.

Zum einen wird die Verwendung von Verbindungen der Formel I und/oder Formel II in wasserhaltigen Reinigungsmitteln zum maschinellen Spülen von Geschirr, enthaltend Alkalihydroxid, bevorzugt Natriumhydroxid, mit nachfolgender sequentieller Zugabe verschiedener Komponenten, insbesondere von Paraffinöl und/oder Tensiden, in Kombination mit der nachfolgenden Zugabe von festem NaOH als Verfestigungsmittel beansprucht.

Zum anderen wird ein Verfahren zum Verfestigen von wäßriger 42 bis 55 Gew.-%iger Alkalilauge, bevorzugt Kali- und Natronlauge, besonders bevorzugt Natronlauge beansprucht. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man einer solchen NaOH-Lösung unter Rühren eine Verbindung der Formel I und/oder eine Verbindung der Formel II zugibt und so eine pastenförmige Zubereitung erhält, der im Anschluß mehrere oder alle Komponenten aus der Klassen Paraffin-Schauminhibitoren, Buildersubstanzen, Paraffinöl und/oder Tenside zugegeben wird, ehe festes Alkalihydroxid, bevorzugt Kalium- oder Natriumhydroxid, besonders bevorzugt Natriumhydroxid oder einem Gemisch dieser Substanzen, zugesetzt wird, um eine verzögerte, kontrollierte und variierbare Aushärtung des Reinigungsmaterials zu erreichen. Im allgemeinen wird das Verfahren bei 20°C bis 50°C bevorzugt bei 30 bis 48°C besonders bevorzugt bei 38–42°C durchgeführt.

Da bei höheren Temperaturen die Löslichkeit von NaOH in Wasser steigt, kann dann der Gehalt an NaOH in der wäßrigen Lösung auch mehr als 55 Gew.-% betragen. Entsprechend kann bei niedrigeren Temperaturen der NaOH-Gehalt auch unter 42 Gew.-% liegen. Die Einschränkung auf 42 bis 55 Gew.-%ige NaOH-Lösungen beschränkt sich daher im wesentlichen auf Temperaturen von 20°C bis 25°C. Bevorzugte werden die Tenside im Reinigungsmittel, die aus allen Hauptklassen, nämlich Kationen-, Anionen-, amphotere und nicht-ionische Tenside, ausgewählt werden können, in Konzentrationen bis zu 10 Gew.-% verwendet, insbesondere aber in Konzentrationen zwischen 0,1 bis 5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 3,7 Gew.-%. Die Paraffinöle werden in Konzentrationen bis zu 10 Gew.-% eingesetzt, bevorzugt zwischen 0,1 und 8 Gew.-% besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,9 und 4,1 Gew.-%. Die eingesetzten anteilmäßigen Konzentrationen der Paraffine und Tenside hängt von der gewünschten Aushärtdauer ab.

Ein besonderer Vorteil der Erfindung liegt darin, daß die Rührbarkeit und die damit verbundenen Vorteile bereits bei Raumtemperatur gegeben ist. In manchen Fällen, z. B. bei stark erhöhter Viskosität der verdickten Alkalilauge, bevorzugt Kali- und Natronlauge, besonders bevorzugt Natronlauge, kann es vor Zugabe der festen Inhaltsstoffe günstig sein, zur Verringerung der Viskosität geringfügig mit der Temperatur nach oben zu gehen. Die erfindungsgemäße Konsistenz kann aber in fast allen Fällen unterhalb 42°C, bevorzugt zwischen 38°C und 42°C realisiert werden, so daß auch weniger temperaturstabile Bestandteile, wie zum Beispiel chlorhaltige Bleichmittel in die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel eingearbeitet werden können.

Insbesondere wird einer frühen Aushärtung des Reinigungsmittels infolge der Zugabe von festem Alkalihydroxid dadurch entgegengewirkt, daß zuvor andere Komponenten, beispielsweise Schauminhibitoren, Buildersubstanzen, Paraffinöle und/oder Tenside, zugesetzt werden. Je nach der gewünschten Aushärtdauer können alle oder nur gewisse Substanzen dieser Klassen hinzugefügt werden. Eine maximale Aushärtdauer wird erreicht, wenn alle oben genannten Substanzen in dieser Reihenfolge hinzugegeben werden, ehe festes Alkalihydroxid zur Verfestigung beigemischt wird. In einer bevorzugten Ausführungsform wird nach Beendigung der Zugabe der Verbindungen der Formel I und/oder II noch mindestens 3 Minuten lang nachgerührt, bevor man die anderen Komponenten zusetzt, nach deren Zugabe jeweils auch mindestens 3 Minuten gerührt wird.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen festen Reinigungsmittel kann z. B. in der Weise erfolgen, daß das in einem Gebinde (Fassungsvermögen z. B. 0,5 bis 10 kg) befindliche Reinigungsmittel kontrollierbarer Festigkeit mit Wasser angesprüht wird und das so gelöste Reinigungsmittel zur Anwendung kommt, z. B. in eine Geschirrspülmaschine eindosiert wird. Hier bietet sich beispielsweise ein von der Henkel Hygiene GmbH unter der Bezeichnung Topmater® P40 vertriebenes Dosiergerät oder ein von Henkel Ecolab vertriebenes Feststoffdosiergerät V/VT-2000 an.

Die Herstellung des Reinigungsmittels kann beispielsweise in einem Rührkessel bei 20 bis 50°C, bevorzugt bei 30 bis 48°C, besonders bevorzugt bei 38–42°C erfolgen. Das Reinigungsmittel besitzt verfahrenstechnisch durch die sequenzgebundene Zugabe von Paraffinölen und/oder Tensiden den Vorteil, daß die Aushärtung des Reinigungsmittels so lange verzögert werden kann, daß es zu keinen festen Ablagerungen in den Produktionsapparaturen kommen kann. Anschließend kann das Reinigungsmittel bei ca. 40°C in das Verkaufsgebilde abgefüllt werden und z. B. über einen Kühltunnel auf ca. 20°C zur Erreichung der erfindungsgemäßen Konsistenz abgekühlt werden. Aber auch andere Methoden der Abfüllung und Rückführung auf Raumtemperatur sind denkbar.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel härten je nach Sequenz der zugegebenen Komponenten abhängig

von der Zeit nach, was durch zeitabhängige Messungen ermittelt wurde und auch von den jeweiligen Konzentrationen von Tensiden und/oder Paraffinölen in der Reinigungsmittelzusammensetzung stark beeinflusst wird.

Beispiele

Es wurden Reinigungsmittel der folgenden Zusammensetzungen 1 bis 9 mit Unterschieden in der Reihenfolge bei der Zugabe der Komponenten und der Zusammensetzung der Reinigungsmittel hergestellt. 50%ige wäßrige Natronlauge wurden in einem 2 l-Becherglas vorgelegt und auf 38–40°C erwärmt. Unter langsamem Einrühren von 1,2-Propylenglykol (60 U/min)) steigt die Temperatur auf ca. 46°C an. Für 15 min wurde nachgerührt, danach wurde als Paraffin-Schauminhibitor zugegeben und abermals 10 min nachgerührt. Nachfolgend wird die Temperatur auf 38 bis 40°C reduziert und konstant gehalten. Die weiteren Komponenten der Zusammensetzungen wurden in der in der Tabelle gezeigten Reihenfolge zugegeben und jeweils 10 min nachgerührt. Nach Zugabe der letzten Komponente (Chlorträger) wurde von einem Fachmann die Zeitdauer bis zu jenem Härtegrad der Zusammensetzung ermittelt, der das Rühren bei 38 bis 40°C nur noch sehr schwer oder überhaupt nicht mehr zu ließ. Rein phänomenologisch hatte die Zusammensetzung nach diesem Zeitpunkt eine Konsistenz, in der man sie nicht, wie gewünscht, durch ein unten an einem Produktionskessel befindliches Abflußrohr ausfließen lassen kann, oder aus einem umgedrehten Becherglas ausfließen lassen kann.

Die Mengenangaben der folgenden Tabelle beziehen sich die Gew.-% der vorliegenden Komponenten. Der Einfluß der Reihenfolge der zugegebenen Komponenten auf die Aushärtdauer muß im Vergleich betrachtet werden.

Alle Mischungen sind homogen rührbar und in Behälter abfüllbar. Der Durchhärteprozeß ist aber unterschiedlich schnell.

Die verschiedenen Bestandteile bzw. ihre Reihenfolge beim Zumischen und in geringerem Ausmaß auch ihre Konzentration wirkt sich unterschiedlich auf die variierbare Aushärtdauer des Materials aus. Dies soll im folgenden kurz erklärt werden.

Inhaltstoff	B1	Inhaltstoff	B2	Inhaltstoff	B3
Natronlauge (50% aq)	42,1	Natronlauge (50% aq)	41,1	Natronlauge (50% aq)	41,1
1,2 Propylen glycol	6	1,2 Propylen glycol	6	1,2 Propylen glycol	6
Paraffin-Entschäumer	1,5	Paraffin-Entschäumer	1,5	Paraffin-Entschäumer	1,5
NaOH (fest) (Micropills)	20	NaOH (fest) (Micropills)	20	NaOH (fest) (Micropills)	20
Paraffinöl	-	Paraffinöl	1	Paraffinöl	3,6
Tensid	2,6	Tensid	2,6	Tensid	-
Natriumtripolyphosphat	22	Natriumtripolyphosphat	22	Natriumtripolyphosphat	22
Chlorträger (gecoatet)	5,8	Chlorträger (gecoatet)	5,8	Chlorträger (gecoatet)	5,8
ungefähre max. Rührzeit in min	5	ungefähre max. Rührzeit in min	5	ungefähre max. Rührzeit in min	5

Der Vergleich der Versuche B1, B2 und B3 zeigt, daß jeweils eine relativ kurze Aushärtdauer von nur ungefähr 5 min vorliegt. In Beispiel B2 wird dies für den Fall gezeigt, daß nach Zugabe des Propylenglykols, Paraffinschauminhibitor, dann festes NaOH und schließlich Paraffinöl und dann Tenside hinzugegeben werden. Bei gleicher Reihenfolge ist es für die Aushärtdauer unerheblich, ob die Zugabe von Paraffinöl (B1) oder von Tensiden (B3) unterbleibt.

Inhaltstoff	B4	Inhaltstoff	B5	Inhaltstoff	B6
Natronlauge (50% aq)	42,1	Natronlauge (50% aq)	41,1	Natronlauge (50% aq)	41,1
1,2 Propylen glycol	6	1,2 Propylen glycol	6	1,2 Propylen glycol	6
Paraffin-Entschäumer	1,5	Paraffin-Entschäumer	1,5	Paraffin-Entschäumer	1,5
Natriumtripolyphosphat	20	Natriumtripolyphosphat	20	Natriumtripolyphosphat	20
Paraffinöl	-	Paraffinöl	1	Paraffinöl	3,6
Tensid	2,6	Tensid	2,6	Tensid	-
NaOH (fest) (Microprills)	22	NaOH (fest) (Microprills)	22	NaOH (fest) (Microprills)	22
Chlorträger (gecoatet)	5,8	Chlorträger (gecoatet)	5,8	Chlorträger (gecoatet)	5,8
ungefähre max. Rührzeit in min	30	ungefähre max. Rührzeit in min	90	ungefähre max. Rührzeit in min	90

In Beispiel B4 wird ebenso wie in allen folgenden Beispielen die Reihenfolge insofern verändert, als nun nach der Zugabe der Schaumhibitoren eine Builderkomponente hinzugefügt wird. Danach erfolgt im Beispiel B5 die Zugabe von Paraffinöl (in Versuch B4 wurde kein Paraffinöl hinzugefügt), dann von Tensiden und schließlich von festem NaOH und von Chlorträger. Die Positionen von festem NaOH und der Builderkomponente sind also ausgetauscht. Bei dieser Zugabesequenz erhöht sich die Aushärtdauer auf 30 min, wenn kein Paraffinöl vorliegt (B4), oder gar auf 90 min, wenn Paraffinöl — wie in Beispiel B5 — zugemischt worden ist.

In Beispiel B6 wird, verglichen mit Beispiel B5, der Einfluß der Tensidkomponente dadurch näher beleuchtet, daß kein Tensid hinzugefügt worden ist. Eine solche Zusammensetzung und Reihenfolge der zugegeben Komponenten führt zu einer Aushärtdauer von 90 min.

Inhaltstoff	B7	Inhaltstoff	B8	Inhaltstoff	B9
Natronlauge (50% aq)	44,7	Natronlauge (50% aq)	43,7	Natronlauge (50% aq)	41,1
1,2 Propylen glycol	6	1,2 Propylen glycol	6	1,2 Propylen glycol	6
Paraffin-Entschäumer	1,5	Paraffin-Entschäumer	1,5	Paraffin-Entschäumer	1,5
Natriumtripolyphosphat	20	Natriumtripolyphosphat	20	Natriumtripolyphosphat	20
Paraffinöl	-	Paraffinöl	1	Paraffinöl	-
Tensid	-	Tensid	-	Tensid	3,6
NaOH (fest) (Microprills)	22	NaOH (fest) (Microprills)	22	NaOH (fest) (Microprills)	22
Chlorträger (gecoatet)	5,8	Chlorträger (gecoatet)	5,8	Chlorträger (gecoatet)	5,8
ungefähre max. Rührzeit in min	5	ungefähre max. Rührzeit in min	5	ungefähre max. Rührzeit in min	45

In Versuch B7 wurde sowohl die Zugabe von Paraffinöl als auch von Tensiden als Kontrolle unterlassen. Tatsächlich ist trotz der veränderten Reihenfolge in diesem Fall keine Verlängerung der Aushärtdauer festzustellen. Sie beträgt — wie in den Versuchen B1, B2 und B3 — 5 min. Damit ist durch die Versuche 4, 5, 6 und 7 gezeigt, daß sowohl das Paraffinöl als auch die Tenside durch die Zugabe an den Positionen 5 und 6 zur Verlängerung der Aushärtdauer beitragen. Im Versuch B8 wurde die Tensidkomponente nicht hinzugefügt und der Anteil der Paraffinkomponente im Vergleich zum Versuch B6 auf 1 Gew.-% reduziert. Auch in diesem Fall

beträgt die Aushärtdauer nur 5 min.

Im Beispiel B9 wird kein Paraffinöl hinzugesetzt, und ein etwaiger kompensatorischer Effekt durch die Erhöhung des Tensidanteils untersucht. Tatsächlich verlängert sich die Aushärtdauer bei einem Tensidanteil von 3,6 Gew.-% auf 45 min im Vergleich zum Versuch B4 (30 min).

- 5 Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sowohl die Reihenfolge als auch die Konzentration der zugefügten Komponenten die Aushärtdauer beeinflussen. Die längste Aushärtdauer wird dann erreicht, wenn sowohl Paraffinöl als auch Tenside hinzugegeben werden und erst im Anschluß an deren Zugabe festes NaOH eingerührt wird.

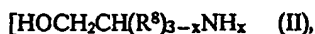
Patentansprüche

1. Wasserhaltiges festes Reinigungsmittel mit einer verzögerten, kontrollierbaren und veränderlichen Aushärtdauer nach Zugabe aller Komponenten, herstellbar nach einem Verfahren, bei dem

- 15 a) wäßrige Alkalilauge, bevorzugt Kali- und/oder Natronlauge, bevorzugt 42–55%ige, in einer Menge von 21 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 55 Gew.-% bezogen auf das Reinigungsmittel, und zum Aufbau einer erhöhten Viskosität
b) eine Verbindung der Formel I



20 in der R^1 für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe steht und R^2 unabhängig davon ein Wasserstoffatom, eine C_1 bis C_4 -Alkylgruppe, eine Gruppe $\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^3)\text{OR}^4$ oder eine Gruppe $\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^5)\text{OCH}_2\text{CH}(\text{R}^6)\text{OR}^7$ bedeutet, worin R^3 , R^5 und R^6 für Wasserstoffatome oder Methylgruppen und R^4 und R^7 für Wasserstoffatome oder C_1 bis C_4 -Alkylgruppen stehen, und/oder Verbindungen der Formel II,



30 in der R^8 für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe steht und x für eine der Zahlen 0,1 oder 2 steht,

in einer Gesamtmenge von 0,5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, alle Gew.-% Angaben bezogen auf das gesamte Reinigungsmittel, vermischt werden und

- 35 c) danach gegebenenfalls Schauminhibitoren und Builderkomponenten und/oder Paraffinöl und/oder Tenside und/oder Alkalihydroxid, bevorzugt Kalium- und/oder Natriumhydroxid als Feststoff zugegeben wird.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Einrühren der Verbindungen der Formel I und/oder II, zunächst Schauminhibitoren und Builderkomponenten, dann Tenside und/oder Paraffinöl, und schließlich bis zu 35 Gew.-% vorzugsweise 2 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel festes Alkalihydroxid zugegeben werden.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Tenside in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 2 und 4 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, zugegeben werden.

4. Mittel nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Tenside aus der Gruppe der Anion-, Kation-, amphoteren oder nichtionischen Tenside stammen können.

45 5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Paraffinöl in Mengen zwischen 0,5 und 3 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, hinzugegeben wird.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Zugabe der Substanzen nach Formel I und/oder II Paraffinschauminhibitoren, danach eine Builderkomponente oder mehrere Builderkomponenten, danach Paraffinöl, danach ein oder mehrere Tenside, danach festes NaOH und schließlich Bleichmittel hinzugegeben werden.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Buildersubstanz in einer Menge von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, zugegeben wird.

8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Buildersubstanz ausgewählt ist aus der Gruppe Pentanatriumtriphosphat, Trinatriumcitrat, Nitrilotriacetat, Ethylendiamintetraacetat, Soda, Alkalisilikat, bzw. deren Mischungen.

9. Mittel nach einem der oben genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindung der Formel I Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, Butylglykol und/oder Butyldiglykol sowie als Verbindung der Formel II Ethanolamin, Diethanolamin und/oder Triethanolamin enthalten sind.

10. Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmitteln nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man unter Rühren der wäßrigen NaOH-Lösung eine Verbindung der Formel I und/oder eine Verbindung der Formel II, sowie 0,1–35 Gew.-% Natriumhydroxyd als Feststoff und Paraffin und/oder Tenside zugibt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man nach Zugabe der Verbindung der Formel I und/oder Formel II mindestens 3 Minuten, bevorzugt zwischen 10 und 20 Minuten, nachrührt.

65 12. Verfahren nach den Ansprüchen 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß nach jeder weiteren Stoffzugabe mindestens 3, bevorzugt zwischen 8 und 15 Minuten nachgerührt wird.

13. Verwendung eines wasserhaltigen festen Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zum Reinigen von Oberflächen.